

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-251908

(43)Date of publication of application : 14.09.2000

(51)Int.Cl. H01M 8/02

H01M 8/04

H01M 8/10

(21)Application number : 11-046364 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO

LTD

(22)Date of filing : 24.02.1999 (72)Inventor : YOSHIMOTO YASUNORI

YASUO KOJI

KARAKANE MITSUO

MIYAKE YASUO

NISHIO KOJI

(54) SOLID POLYMER FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve productivity of a plate-with-rib by installing a pressing holding surface part where an electrode of a cell is pressed at the specified surface pressure and a non-pressing holding surface part where no pressing force is applied or pressing force less than the specified surface pressure is applied in the rib of the plate-with-rib, and forming a water holding layer for absorbing and holding a humidifying agent on the surface excluding the pressing holding surface part.

SOLUTION: A cell 20 is pressed and held between a flow path substrate 30 and a plate-with-rib 40 on a fuel electrode side, an oxidizing agent side channel 312 is formed in a space surrounded by an adjacent rib 311 and an oxidizing agent

electrode 22, and a fuel electrode side channel 400 is formed in a space surrounded by an adjacent rib 401 and a fuel electrode 23. A pair of manifold hole 111 and long hole 121 for supplying humidifying water of a solid polymer membrane, and a pair of manifold hole 112 and long hole 122 for supplying fuel gas are installed in an upstream part in the fuel gas passing direction of a frame body 10. A water holding layer is installed on the surface coming in contact with the fuel electrode 23 and excluding the pressing surface for pressing the fuel electrode 23.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 03.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3524802

[Date of registration] 20.02.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Press pinching of the cel which arranged the electrode on both sides of an electrolyte membrane is carried out by predetermined planar pressure with the rib of the plate with a rib of a pair. It is the polymer electrolyte fuel cell with which the humidification agent which humidifies the electrolyte membrane of a cel to the passage surrounded with the rib of one [at least] plate with a rib and the electrode of a cel circulates. The press pinching surface section in which the rib of the plate with a rib which forms the passage where said humidification

agent circulates presses the electrode of a cel by said predetermined planar pressure, The polymer electrolyte fuel cell characterized by forming the water retention layer which has the non-pressing pinching surface section on which the thrust not resulting acts, and absorbs and holds said humidification agent on the front face except said press pinching surface section to said predetermined planar pressure or it does not carry out a press operation.

[Claim 2] It is the polymer electrolyte fuel cell according to claim 1 which said water retention layer is formed in the rib side face of a plate with a rib at least, has the step in which the rib crowning of the plate with a rib concerned was dented partially, and is characterized by forming said water retention layers successively to the step concerned.

[Claim 3] It is the polymer electrolyte fuel cell according to claim 2 which the plate with a rib of said pair is arranged so that a mutual rib longitudinal direction may cross, and is characterized by preparing said step in parts other than the intersection of the rib crowning of a plate with both ribs.

[Claim 4] Said water retention layer is a polymer electrolyte fuel cell given in any 1 term of claims 1-3 characterized by consisting of an ingredient containing expanded graphite.

[Claim 5] The weight ratio of the phenol resin which said water retention layer consists of a charge of an admixture of expanded graphite and phenol resin, and

is occupied in the charge of an admixture concerned is a polymer electrolyte fuel cell according to claim 4 characterized by being 10% or less 1% or more.

[Claim 6] The plate with a rib with which a water retention layer is formed is a polymer electrolyte fuel cell given in any 1 term of claims 1-5 characterized by being resin mold goods.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the polymer electrolyte fuel cell with which a generation of electrical energy is performed about a polymer electrolyte fuel cell, supplying a humidification agent with either [either / both or] fuel gas or an oxidizer.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is the plate with a rib of a pair with which a polymer electrolyte fuel cell keeps spacing predetermined [cel / with which a fuel electrode is arranged on one field of a solid-state poly membrane, and it comes to allot an oxidizing agent pole to the field of another side] in two or more ribs,

and it comes to allot it in parallel. The cel unit pinched so that the rib concerned might counter is made into the basic structure, although put in practical use, the laminating of a majority of these cel units is carried out, press pinching of the layered product concerned is carried out by the pinching member from those direction both sides of a laminating, and many are constituted.

[0003] And space formed between ***** ribs on the fuel electrode or the oxidizer pole is made into passage, hydrogen is supplied to the passage by the side of a fuel electrode as fuel gas at the time of operation, and the air (O_2) as an oxidizer is supplied to the passage by the side of an oxidizer pole. At this time, in a fuel electrode, hydrogen is divided into a hydrogen ion (H^+) and an electron (e^-), and an electron (e^-) flows to an external circuit toward an oxidizer pole through the solid-state poly membrane whose hydrogen ion (H^+) is an electrolyte. On the other hand, oxygen (O_2), the hydrogen ion (H^+) to which it came from the fuel electrode, and the electron (e^-) to which it came from the external circuit will react, water (H_2O) will be generated on an oxidizer pole, and electrical energy will be obtained.

[0004] That a hydrogen ion passes a solid-state poly membrane, and goes to an oxidizer pole as described above It is because it has the property in which a solid-state poly membrane makes the hydrogen ion ($H^+ (XH_2O)$) of a hydration condition penetrate alternatively (diffusion). This sake, The method which

moisturizes a solid-state poly membrane by humidifying and supplying fuel gas from the former in order to make a solid-state poly membrane moisturize, Or by supplying [both] fuel gas and water to the passage by the side of a fuel electrode separately, and making it circulate, while performing efficiently the supply of fuel gas and the moisturization of a solid-state poly membrane to a fuel electrode, the method which can also perform cooling of a cell is adopted.

[0005] Moreover, conventionally, the carbon porous body is used for the above-mentioned plate with a rib, because of the porous body, water absorption maintenance of the water is carried out on the front face, and improvement in the moistness of the whole solid-state poly membrane is achieved further. However, since the process to which a plate with a rib is made by paper making of the carbon fiber chip being carried out first, and it hardening by phenol resin when producing a plate with a rib by the above-mentioned carbon porous body, and making a sheet, carrying out the laminating of this, calcinating the layered product concerned, and obtaining the plate of a carbon porous body, next generally carrying out cutting of this plate is taken, there is a problem that mass-production nature is bad and becomes cost quantity.

[0006] Then, a plate with a rib is fabricated using metal mold from the admixture of a graphite, carbon black, and resin, plate material with a rib is manufactured, and forming and creating a water retention layer with the ingredient which has

the absorptivity of expanded graphite etc. on the front face is examined. Mold goods which described forming a water retention layer above are because the organization becomes precise, so the water repellence in the front face becomes high and water retention is generally lost. Moreover, since there is a possibility that a part of passage may be closed by the water which flows that, and the flow of fuel gas or an oxidizer may be checked when the width of face or depth of passage of fuel gas or an oxidizer is narrowed, and the front face presents water repellence, there is also the purpose of preventing this.

[0007] Since a plate with a rib is created only by making a water retention layer by this form in the front face of the fabricated plate material with a rib, the mass-production nature will improve as compared with being manufactured through a cutting process.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, when creating a plate with a rib as mentioned above, from a viewpoint of moisturization of a solid-state poly membrane, it is thought desirable that a water retention layer is formed all over the. However, by prolonged use since a water retention layer is elasticity, when it forms in the whole surface, since the press which pinches a cell according to creep deformation falls and contact resistance increases, the cell engine performance will fall.

[0009] This invention aims at offering the polymer electrolyte fuel cell to which the productivity of a plate with a rib is improved and the engine performance cannot fall easily due to prolonged use in view of the above-mentioned technical problem.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the polymer electrolyte fuel cell concerning this invention Press pinching of the cel which arranged the electrode on both sides of an electrolyte membrane is carried out by predetermined planar pressure with the rib of the plate with a rib of a pair. It is the polymer electrolyte fuel cell with which the humidification agent which humidifies the electrolyte membrane of a cel to the passage surrounded with the rib of one [at least] plate with a rib and the electrode of a cel circulates. The press pinching surface section in which the rib of the plate with a rib which forms the passage where said humidification agent circulates presses the electrode of a cel by said predetermined planar pressure, Or it does not carry out a press operation, it is characterized by forming the water retention layer which has the non-pressing pinching surface section on which the thrust not resulting acts, and absorbs and holds said humidification agent on the front face except said press pinching surface section to said predetermined planar pressure.

[0011] Moreover, said water retention layer is formed in the rib side face of a

plate with a rib at least, and it has the step in which the rib crowning of the plate with a rib concerned was dented partially, and is characterized by forming said water retention layers successively to the step concerned. Furthermore, the plate with a rib of said pair is arranged so that a mutual rib longitudinal direction may cross, and said step is characterized by being prepared in parts other than the intersection of the rib crowning of a plate with both ribs.

[0012] Furthermore, said water retention layer is characterized by consisting of an ingredient containing expanded graphite again. Moreover, said water retention layer consists of a charge of an admixture of expanded graphite and phenol resin, and the weight ratio of the phenol resin occupied in the charge of an admixture concerned is characterized by being 10% or less 1% or more.

[0013] Moreover, the plate with a rib with which a water retention layer is formed is characterized by being resin mold goods, especially the resin mold goods which consist of a resin mixing carbon ingredient. Moreover, as a humidification agent, the produced water generated on the oxidizer pole can also be used.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 is the assembly drawing of the cel unit 100 which constitutes the polymer electrolyte fuel cell 1 (only henceforth "a fuel cell 1") concerning the gestalt of this operation. The cel 20 which the cel unit 100 arranges the oxidizer pole 22 and a fuel electrode 23 on the one side side

(drawing 1 top-face side) of the rectangle-like frame 10 at the solid-state poly membrane 21, and becomes as shown in this Fig., The passage substrate 30 which has the plate 310 with an oxidizing agent pole side rib with which two or more rib 311 -- was formed in parallel is inserted in, and it inserts in, and the plate 40 with a fuel electrode side rib of a frame 10 with which two or more rib 401 -- was formed in the side (drawing 1 inferior-surface-of-tongue side) in parallel on the other hand is crowded, and is constituted. Rib 401 -- becomes the form which rib 311 -- and the longitudinal direction cross at right angles, and crosses in the condition of being inserted in. In addition, in each drawing used for explanation of the gestalt of this operation, although eight the expedient tops, the ribs 311, and ribs 401 of explanation are respectively drawn at a time, many ribs are usually formed more. Moreover, in drawing 1, since a fuel electrode 23 is in the tooth-back side of the solid-state poly membrane 21, it is expressed as the broken line.

[0015] It is held where press pinching of the cel 20 is carried out on the passage substrate 30 and the plate 40 with a fuel electrode side rib, and the oxidizing agent pole side channel 312 is formed in adjoining rib 311 -- and the space surrounded on the oxidizing agent pole 22, and the fuel electrode side channel 400 is formed in the space surrounded with the adjoining rib 401 and the fuel electrode 23. Air flows in the direction shown in oxidizing agent pole side

channel 312 -- with the bold arrow of drawing 1, fuel gas flows in the direction shown by the void arrow head of drawing 1, and a generation of electrical energy is made by fuel electrode side channel 400 -- in a cel 20.

[0016] The reformed gas which uses as a principal component the hydrogen which comes to reform hydrogen gas or natural gas, a propane, butane, a methanol, etc. as fuel gas can be used. A frame 10 receives a rectangle-like board. In the center section of the fuel gas circulation direction by the side of the one side (drawing 1 top-face side) The notch 101 for inserting in an above-mentioned cel 20 and the above-mentioned passage substrate 30 is formed. On the other hand, to a side (drawing 1 inferior-surface-of-tongue side) The crevice 103 in which the plate 40 with a fuel electrode side rib is inserted is formed. Further in the center section of the notch 101 It is the configuration in which the aperture 102 was established so that the plate 40 with a fuel electrode side rib and a fuel electrode 23 can contact, and it is produced by carrying out injection molding of the plastic material.

[0017] Moreover, the manifold hole 112 and long hole 122 of a pair for supplying fuel gas to the manifold hole 111 and long hole 121 list of a pair for supplying the water (henceforth "humidification water") as a humidification agent of a solid-state poly membrane are established by the upper section to the fuel gas circulation direction of a frame 10. The gas distribution substrate 12 to a long

hole 122 with the water distribution substrate [broader than the long hole 121 concerned] 11 broader than the long hole 122 concerned is put on the long hole 121 through packing (un-illustrating), respectively, and 11b-- is established by both the substrates 11 and 12 over the longitudinal direction in two or more pore 11a-- and the location corresponding to said fuel electrode side channel 400 --.

Therefore, the humidification water introduced through the manifold hole 111 will be distributed to each fuel electrode side channel 400 -- by pore 11a--, and the fuel gas introduced through the manifold hole 112 will be distributed to each fuel electrode side channel 400 -- by pore 11b--.

[0018] On the other hand, the manifold hole 114 and long hole 124 of a pair for discharging humidification water in the manifold hole 113 and long hole 123 of a pair for discharging unreacted fuel gas are established by the downstream to the fuel gas circulation direction of a frame 10. The well-known material 13 with the function which discharges gas alternatively, for example, the gas transparency substrate which consists of water-repellent carbon paper, is put on the long hole 123 from fuel electrode side channel 400 --, and while it absorbs water you to be Sumiya and each channel retains the wastewater from fuel electrode side channel 400 -- to homogeneity, in order to drain smoothly, the well-known material 14, for example, the water absorption base material which consists of felt of polyester, is put on the long hole 124. Therefore, the unreacted

fuel gas which has circulated fuel electrode side channel 400 -- results in the gas transparency substrate 13 through a long hole 123, and is sent out to the manifold hole 113, and the humidification water which has circulated fuel electrode side channel 400 -- results in the water absorption base material 14 through a long hole 124, and is sent out to the manifold hole 114.

[0019] The plate 310 with a rib inserts in, it is constituted [the frame 300 is crowded,], and, as for the passage substrate 30, the channel 302 for the frame 300 concerned to consist of plastic material in the configuration in which the aperture 303 was established in the monotonous rectangle-like center, and derive the channel 301 and air for introduce air into a channel 312 from a channel 312 to the field (drawing 1 top face side) of the opposite side with the oxidizing agent pole 22 side is formed.

[0020] In addition, a gasket 61 intervenes between a cel 20 and the passage substrate 30, and the gasket 62 intervenes between a cel 20 and a notch 101. The plate 40 with a fuel electrode side rib is carrying out the shape of a rectangle of smallness size a little than a frame 10, and two or more ribs 401 are formed in parallel. This plate 40 with a fuel electrode side rib consists of upper section 40b and downstream 40c which were installed from center-section 40a located in the center of the fuel gas circulation direction, and this center-section 40a, and the height of a rib 401 is highly set up rather than upper section 40b and

downstream 40c in center-section 40a. And high partial 401a of this rib 401 contacts the above-mentioned aperture 102 electrically with a fuel electrode 23 by

[0021] The solid-state poly membrane 21 is a thin film which consists of perfluorocarbon sulfonic acid. The oxidizing agent pole 22 and a fuel electrode 23 are the layers of the predetermined thickness made from platinum (Pt) support carbon, and adhesion molding is carried out with the hotpress in the center section of the solid-state poly membrane 21. The plate 40,310 with a rib processes and manufactures the charge of an admixture of thermosetting resin and carbon by compression forming. With the gestalt of this operation, it is comparatively cheaper than other resin ingredients as thermosetting resin, and phenol resin excellent in acid resistance is used. Moreover, in order that carbon may give conductivity to a plate with a rib, it uses, but a graphite and carbon black with comparatively high compressive strength are used for the class in order to give reinforcement to the plate with a rib concerned. A graphite and carbon black may be used independently, and these two kinds may be mixed and they may be used.

[0022] the mixing ratio of the carbon in a plate with a rib, and resin -- if it is easy to generate a chip and a blow hole and there is too much resin on the other hand, in case it is shaping, when a rate (weight ratio) has too little resin -- electrical

conductivity -- falling -- the cell engine performance -- falling -- **** -- in consideration of things, they could be carbon:80wt%/phenol resin:20wt% with the gestalt of this operation. Moreover, as shown in drawing 2 (a), water retention layer 402a which absorbs and holds humidification water is formed in the rib side face of the rib 401 of the plate 40 with a rib which forms the channel 400 to which humidification water circulates. In addition, this Fig. is a sectional view which cut the plate 40 with a rib with the mid gear of the rib 311 of the plate 310 with a rib in the direction which intersects perpendicularly with the longitudinal direction of a rib 401 in the cel unit 100 of an assembly condition.

[0023] As described above, since the plate 40,310 with a rib is manufactured by compression forming, its mass-production nature is high and contributes it to the cost cut of the whole fuel cell. However, in order to pay ingredients to a mold and to fabricate in compression forming by heating, compression, and size enlargement, the front face will be finished precisely. Moreover, although that front face comes to present water repellence the way things stand since the graphite and carbon black which are mixed with resin are also precise, since water retention layer 402a is formed, water retention and gas permeability will be secured about the plate 40 with a rib.

[0024] In addition, in the above, although the plate 40,310 with a rib was manufactured by compression forming using thermosetting resin, you may

manufacture by the injection-molding method mass-production nature is still higher, not only using this but using thermoplastics. Water retention layer 402a consists of phenol resin and expanded graphite, and as it is the following, it is formed in the front face of the plate 40 with a rib.

[0025] First, surface roughening of the front face of the water retention stratification schedule of the plate 40 with a rib obtained by compression molding is carried out to suitable granularity with sandblasting. Next, a web material (henceforth an "expanded graphite sheet") with a thickness of 200 micrometers it is thin from phenol resin and expanded graphite is doubled with the configuration (area) of the water retention layer to form, and is cut in a suitable configuration.

[0026] Arrange the expanded graphite sheet which was cut and became suitable magnitude on the water retention stratification schedule side of the plate 40 with a rib, it is made to fix by pressing the expanded graphite sheet concerned, applying heat, and a water retention layer is formed. Drawing 3 is a graph which shows the experimental result performed in order to ask for the optimal weight rate (wt%) of the phenol resin in the above-mentioned expanded graphite sheet.

[0027] Drawing 3 (a) is the result of changing the content of phenol resin and measuring the conductivity of the water concerned after making the expanded graphite sheet of 2 immersed in 80 degrees C and 150 cc water an area of 30cm for 500 hours. In the graph concerned, it is shown that there are many

conductive impurities which are beginning to melt into water from an expanded graphite sheet between the above-mentioned immersion, so that conductivity is high. Since the ion exchange capacity of a solid-state poly membrane will fall if many such impurities in water are contained, it is not desirable.

[0028] Drawing 3 (b) is in the condition which pressed the expanded graphite sheet and fuel electrode after the 500-hour immersion used for the above-mentioned experiment by the pressure of 5 kgf/cm², and shows the result of having measured the contact resistance between both. Of course, the contact resistance concerned from the cell engine performance is so desirable that it is small. From the result shown in drawing 3 (a) and (b), as for the weight rate of the phenol resin in an expanded graphite sheet, less than [more than 1wt% 10wt%] is desirable, and it is 5wt% still more preferably from drawing 3 (a). The gestalt of this operation -- an expanded graphite sheet -- the mixing ratio of expanded graphite and phenol resin -- the rate adopted the thing (expanded graphite:95wt%/phenol resin:5wt%). Although expanded graphite is the laminating crystalline of the hex-steel-like structure of a carbon atom like a graphite, the interlayer spacing is very large, and since the most is occupied with expanded graphite as described above, the adopted expanded graphite sheet has absorptivity and is suitable as a material which forms a water retention layer.

[0029] As shown in drawing 4 , two or more sheet laminating of the cel unit 100

constituted as mentioned above is carried out (this example 60 sheets), press pinching of the both ends of the layered product concerned is carried out by the clamping plates 71 and 72 of a pair, and the fuel cell 1 is constituted. Bolting by the clamping plates 71 and 72 concerned is performed so that the planar pressure of the contact section between rib 401a of the plate 40 with a fuel electrode side rib and the cel 20 in the intersection of the rib 311 of the plate 310 with an oxidizing agent pole side rib may become a predetermined value. Although the planar pressure concerned is so good that it is high in order to lessen contact resistance in said contact section, if too not much high, the distributivity of fuel gas will be checked in cel 20 part of said contact section, as a result a cel 20 will damage it. Then, the value of the planar pressure concerned is the range which a cel 20 does not damage, and is set as the highest possible value. Although the value of the planar pressure concerned changes for every model with magnitude (generation-of-electrical-energy capacity) of a fuel cell etc., it is the thing of 2 generation-of-electrical-energy capacity 1500W and a reaction area of 100cm as shown in the gestalt of this operation, for example, and is 20 kgf/cm².

[0030] Where a laminating is carried out as mentioned above, it is open for free passage over said whole layered product, and the manifold hole 111,112,113,114 of each cel unit 100 forms the internal manifold. And at the

time of operation, it installs so that the circulation way (oxidizing agent pole side channel 312) of air may be horizontally suitable, and air is sent into channel 301 -- by the fan who does not illustrate. The sent-in air supplies oxygen to an oxidizing agent pole, circulating oxidizing agent pole side channel 312 --, and is discharged out of a cell from a channel 302.

[0031] On the other hand, humidification water is supplied to the internal manifold which consists of a manifold hole 111 with predetermined water pressure from a pump 3, and the hydrogen gas adjusted to the predetermined pressure through the regulator 5 from the hydrogen chemical cylinder 2 is supplied to it at the internal manifold which consists of a manifold hole 112. The humidification water and hydrogen gas which were supplied are distributed to each cel unit 100, and as shown in drawing 5, they are supplied to fuel electrode side channel 400 -- through the water distribution substrate 11 or the gas distribution substrate 12. In addition, drawing 5 (a) is the typical sectional view which cut the cel unit 100 of an assembly condition to the longitudinal direction of the rib 401 concerned so that the cross section of 401a parts of the rib 401 of the plate 40 with a fuel electrode side rib might appear, and drawing 5 (b) is the typical sectional view cut by the A-A line in this drawing (a).

[0032] Humidification of the solid-state poly membrane 21 is presented with some supplied humidification water, as mentioned above, a long hole 124 and

the water absorption base material 14 are passed, the remainder consists of a manifold hole 114, and internal manifold ** of it is carried out, and it is discharged out of a cell. Moreover, while hydrogen gas circulates fuel electrode side channel 400 --, as mentioned above, the unreacted hydrogen gas which remained without offering and presenting a generation of electrical energy passes a long hole 123 and the gas transparency substrate 13, and is discharged out of a cell through the internal manifold which consists of a manifold hole 113. In addition, from the internal manifold which consists of a manifold hole 113, it is mixed with hydrogen gas and some steam is discharged.

[0033] The humidification water discharged by drawing 4 from return and a fuel cell 1 and the water which the steam contained during exhaust air condensed are recovered by the liberating tank 4, it is cooled with a condensator 7 and the collected water is again supplied to a fuel cell 1 from a pump 3. The pressure of the unreacted hydrogen discharged is adjusted so that the hydrogen utilization factor in a fuel cell 1 may serve as a predetermined value with a regulator 6. In addition, since hydrogen gas is discharged in the condition of having dissociated with the water of a liquid, without going via a liberating tank 4, it collects as it is and it can also reuse the discharged hydrogen gas.

[0034] Supposing the water retention layer as shown in a return, for example, book, Fig. at drawing 2 (a) which is also the enlarged drawing of the B section in

drawing 5 (b) is not prepared, in order that the front face of the plate 40 with a rib and a fuel electrode 23 may present water repellence, the humidification water supplied to the channel 400 flows out at a stretch, and moisturization of a solid-state poly membrane is seldom presented with it. On the other hand, since water retention layer 402a is prepared as shown in the plate 40 with a rib of the gestalt of this operation at drawing 2 (a), and humidification water will be absorbed by the water retention layer 402a concerned and will be ****ed there, the moistness of a solid-state poly membrane improves.

[0035] Moreover, when the water retention layer is not prepared, if humidification water tends to become ball-like with the surface tension and the width of face or depth (depth) of a channel is narrowed therefore, water remaining will occur, it will plug up a channel and the case where the flow of fuel gas is checked will produce it. That is, although that the front face has water repellence will worsen wastewater nature of water on the contrary if a channel is narrowed, by preparing a water retention layer like the gestalt of this operation, the wettability of humidification water and a channel table side can become good, and can avoid such situations.

[0036] By the way, since the moistness of a solid-state poly membrane becomes good by preparing a water retention layer as described above, from a viewpoint of the moistness concerned, it is apparently considered to be desirable to

prepare a water retention layer all over the side which faces the fuel electrode 23 of the plate 40 with a rib. However, when it prepares in the whole surface, the cell engine performance will fall by prolonged use. Generally a material which will be used for a water retention layer if a water retention layer is prepared also in the field which contacts the whole surface 23 of the plate 40 with a rib, i.e., a fuel electrode, and presses the fuel electrode 23 concerned is because creep deformation arises gradually according to the bolting force by the above-mentioned clamping plates 71 and 72, the planar pressure in the contact surface of the plate 40 with a rib and a fuel electrode 23 falls like the expanded graphite of this example, since elasticity, consequently contact resistance increases.

[0037] So, with the gestalt of this operation, we are the front face of the side which counters the fuel electrode 23 of the plate 40 with a rib, and decided to prepare a water retention layer in the front face except the press side which contacts the fuel electrode 23 concerned and presses a fuel electrode 23. Although water retention layer 402a was prepared in the side face of rib 401a, you may make it prepare also in passage base 400a further like the example (for it to consider as "an example 2" hereafter.) shown not only in this but in drawing 2 (b) in the example (for it to consider as "an example 1" hereafter.) shown in drawing 2 (a) (402b). In addition, drawing 2 (b) is the sectional view which cut

the cel unit 100 of an assembly condition in the same location as the case of
drawing

2

(a).

[0038] Furthermore, the step partially dented in the crowning of rib 401a in the example 1 is prepared, and you may make it prepare water retention layer 402c also in the step concerned, as shown in drawing 6 (the example shown in drawing 6 is hereafter made into "an example 3"). In addition, drawing 6 is drawing on which upper section 40b and downstream 40c of the plate 40 with a rib shown in drawing 1 were omitted, and only center-section 40a was drawn.

[0039] Thus, in the example 3, by making it form successively to the step in which water retention layer 402a prepared in the rib side face was prepared by the rib crowning, the humidification water absorbed by water retention layer 402a of a rib side face will spread to a rib crowning, and the humidification nature of a solid-state poly membrane will improve further. Here, it is the meaning not only including the condition "the water retention layers of a rib side face are formed successively to the step", and that the water retention layer of a rib side face and the water retention layer of a step are connected in one but the condition that both the water retention layer is close and stands in a row even if both the water retention layer is prepared in another object.

[0040] In addition, although all steps are formed in the example shown in drawing 6 so that it may be open for free passage from one side face of a rib to

the side face of another side, it is not necessary to make it not necessarily open for free passage. Moreover, although the step is formed in the example shown in drawing 6 by fixed width of face (die length in alignment with a rib longitudinal direction) when making it open for free passage, it is not necessary to be necessarily fixed width of face. In this case, as for the minimum width of face T_a of a step, it is desirable that it is narrower than the width of face of the rib crowning of (contain also when width of face is fixed), and the plate 310 (drawing 1) with a rib. where the cel unit 100 is assembled by carrying out like this, no matter the rib 311 and step of the plate 310 with a rib may be in what physical relationship, the thrust from a rib 311 will be supported in the rib crownings other than a step (of course, it comes out through a cel 20), and can protect the water retention layer prepared in the step concerned from the thrust concerned.

[0041] Moreover, you may make it prepare a step in parts other than the intersection of the rib crowning of the plate 40,310 with both ribs, where the cel unit 100 is assembled. In this case, irrespective of extensive ** of the minimum width of face of a step, the thrust from a rib 311 will be supported in the rib crowning (intersection) in which the step is not surely formed, and can protect water retention layer 402c prepared in the step concerned from the thrust concerned. The example 3 shown in drawing 6 shows this example.

[0042] Drawing 7 is in the condition that the cel unit 100 was assembled, and is the sectional view which cut the cel unit 100 concerned at the flat surface perpendicular to the base of the plate 40 with a rib including the C-C line shown in drawing 6 . As shown in this Fig., since water retention layer 402c prepared in the step formed in the crowning of rib 401a will face the channel 312 of the other party's plate 310 with a rib, it does not receive the thrust of a rib 311 directly. Moreover, since the thrust from a rib 311 will be received in the rib crowning in which the step is not formed in, namely, the water retention layer is not prepared, even if it uses it for a long period of time, it can prevent the increment in the contact resistance by the thrust concerned decreasing.

[0043] In addition, in order to secure the energization area of the plate 40 with a rib, and a fuel electrode 23, the thickness of water retention layer 402c is the same as the depth of a step, or what is larger a little than it is desirable. By making it somewhat large slightly, the degree of adhesion in the contact section of the water retention layer 402c and a fuel electrode 23 concerned becomes high, and the contact resistance in the contact section concerned will be stopped low. Even in this case, since the thrust from the rib 311 of the plate 310 with a rib of the other party at the time of the assembly of a fuel cell 1 will be caught in the rib crowning in which the water retention layer of the plate 40 with a rib is not prepared chiefly, even if it uses it for a long period of time, it can prevent the

increment in the contact resistance by the thrust concerned decreasing.

[0044] Drawing 8 is a graph which shows the result of having conducted the experiment which measures aging of an average cel electrical potential difference using the thing and comparison cell which constituted the fuel cell 1 using the plate with a rib concerning examples 1-3. A comparison cell is a fuel cell which does not have a water retention layer, and others are the same configurations as a fuel cell 1 except for there being no water retention layer. In addition, in this experiment, the mixed gas ($H_2/N_2=36/64$) of hydrogen and nitrogen was used as fuel gas. Moreover, the actuation conditions are as follows.

[0045] Current density: 0.5 A/cm² hydrogen utilization factor : 60% oxidizer utilization factor : 15% reaction area: From 100cm² Figs., compared with a fuel cell 1 (examples 1-3), cross a comparison cell to the whole elapsed time, and understand it that a cel electrical potential difference is low. Since the water retention layer is not prepared, this is considered because the wettability of a solid-state poly membrane is worse than a fuel cell 1 by the comparison cell.

[0046] Moreover, by the comparison cell, it turns out that the cel electrical potential difference is falling rapidly by three places. In order that, as for this, the passage (channel) front face of the humidification water of a comparison cell may present water repellence, the circulating water tends to become the shape of so-called ball. Therefore, in the part which water remaining tended to generate

and water remaining generated, it thinks for a cel electrical potential difference to fall temporarily until gaseous diffusion nature falls and the water remaining concerned is solved. On the other hand, since the water retention layer is prepared in the passage front face of the humidification water of a fuel cell 1, as described above, it is thought that for water not to become ball-like and it is hard to generate water remaining.

[0047] Furthermore, drawing 8 shows that an example 3 has a high cel electrical potential difference a little as compared with examples 1 and 2 among examples 1-3. This is considered to be because for the part of the water retention layer prepared in the step of a rib crowning and the humidification nature of a solid-state poly membrane to be good. As mentioned above, although the polymer electrolyte fuel cell of this invention has been explained based on the gestalt of operation, this invention is natural, for example, even if it is as follows, it is good. [of not being restricted to the gestalt of the above-mentioned implementation]

(1) Although the gestalt of the above-mentioned implementation showed the example of the internal humidification method which sends in the water as fuel gas and a humidification agent to the channel by the side of a fuel electrode, this invention is applied also in the external humidification method sent in after humidifying fuel gas with a humidifier.

(2) Although the humidification agent was sent only into the channel by the side of a fuel electrode, you may make it send a humidification agent into the channel by the side of an oxidizing agent pole, and may make it send a humidification agent into both channels further with the gestalt of the above-mentioned implementation.

[0048] Moreover, you may make it form a water retention layer also in the plate with a rib of the side which does not send in a humidification agent. That is, if the gestalt of the above-mentioned implementation is told to an example, you may make it form a water retention layer in a plate with an oxidizing agent pole side rib. By doing in this way, the generation water generated by the oxidizer pole side will also be held in this water retention layer, the wettability of a solid-state poly membrane increases and improvement in the cell engine performance is achieved further. In addition, the mode of the water retention layer formed in the plate with a rib of the side which does not send in a humidification agent is the same as that of the water retention layer of the plate with a rib of the side which sends in the humidification agent explained with the gestalt of the above-mentioned implementation.

(3) Although the plate with which the rib was formed in one side was used with the gestalt of the above-mentioned implementation, it cannot be overemphasized that this invention can be applied also to the fuel cell using the

plate with which the rib was formed in the both sides. That is, you may be a fuel cell using the plate with a rib which formed the plate with a rib by the side of a fuel electrode, and the plate with a rib by the side of an oxidizing agent pole in one.

(4) Although the plate with a rib was formed with the mixture of carbon and resin, you may make it produce with extruding, die casting, etc. with the gestalt of the above-mentioned implementation using a metallic material.

[0049]

[Effect of the Invention] As explained above, since the polymer electrolyte fuel cell concerning this invention can use the plate with a rib concerned as resin mold goods with which the front face presents water repellence, its productivity of the plate with a rib concerned improves on the relation in which the water retention layer which absorbs and holds a humidification agent to the rib of the plate with a rib with which a humidification agent circulates is formed. Furthermore, since the water retention layer which generally serves as elasticity since it is formed in the front face except the press pinching surface section which presses the electrode of a cel by predetermined planar pressure stops easily being able to carry out the compression set by said press, it is lost that said predetermined planar pressure falls of a water retention layer. Consequently, since the contact resistance of a plate with a rib and the electrode

of a cel can be stabilized, the engine performance of the polymer electrolyte fuel cell concerned stops being able to fall easily also due to prolonged use.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the assembly drawing of the cel unit which constitutes the polymer electrolyte fuel cell concerning the gestalt of operation.

[Drawing 2] (a) is the sectional view of an example of the above-mentioned cel unit. (b) is the sectional view of an example of the above-mentioned cel unit.

[Drawing 3] (a) is a graph which shows the experimental result for asking for the optimal weight rate of the phenol resin in the expanded graphite sheet used as a water retention layer. (b) is a graph which shows the experimental result for asking for the optimal weight rate of the phenol resin in the expanded graphite sheet used as a water retention layer.

[Drawing 4] It is the perspective view showing the overall configuration and operation actuation of the above-mentioned polymer electrolyte fuel cell.

[Drawing 5] It is the mimetic diagram showing operation actuation of the above-mentioned polymer electrolyte fuel cell.

[Drawing 6] It is the perspective view of the center section of the plate with a fuel electrode side rib of the above-mentioned polymer electrolyte fuel cell.

[Drawing 7] It is the sectional view of an example of the cel unit of the above-mentioned polymer electrolyte fuel cell.

[Drawing 8] It is drawing showing the experimental result which investigated the change property of a cel electrical potential difference over the operation time of the above-mentioned polymer electrolyte fuel cell and a comparison cell.

[Description	of	Notations]
1	Polymer	Electrolyte
20		Fuel
21	Solid-state	Poly
22		Oxidizer
23		Fuel
40	Plate with	Electrode
100		Side
101		Rib
100	Cel	Unit
101		Notch
310	Plate with	Pole
311		Side
312	Oxidizing Agent	Rib
312		Channel
400	Fuel Electrode	Side
400		Channel

401a Rib

402a Water retention layer

402c Water retention layer

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-251908

(P2000-251908A)

(43)公開日 平成12年9月14日(2000.9.14)

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 M 8/02
8/04
8/10

識別記号

F I
H 0 1 M 8/02
8/04
8/10

デマコート(参考)
R 5 H 0 2 6
K 5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全10頁)

(21)出願番号 特願平11-46364

(22)出願日 平成11年2月24日(1999.2.24)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 吉本 保則

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 安尾 耕司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 100090446

弁理士 中島 司朗

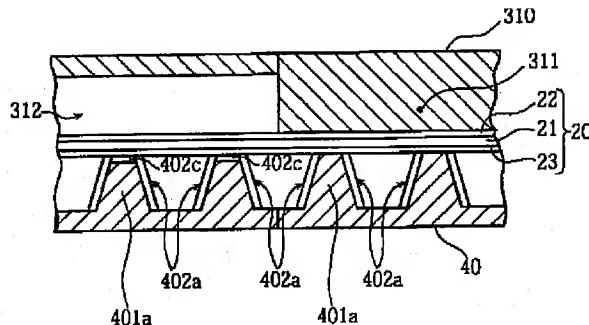
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

(57)【要約】

【課題】 リブ付プレートの生産性を改善し、かつ、長期間の使用によってもその性能が低下しにくい固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 固体高分子膜21を加温する加湿剤が流通される燃料極側リブ付プレート40のリブ401aの、燃料極23を所定の面圧で押圧する表面を除く表面である、リブ側面に保水層402aが、リブ401aの頂部に設けられた部分的に凹んだ段部表面に保水層402cがそれぞれ形成されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質膜の両面に電極を配したセルが、一対のリブ付プレートのリブによって所定の面圧で押圧挾持され、少なくとも一方のリブ付プレートのリブとセルの電極とで囲まれる流路にセルの電解質膜を加湿する加湿剤が流通される固体高分子型燃料電池であって、前記加湿剤が流通される流路を形成するリブ付プレートのリブが、セルの電極を前記所定の面圧で押圧する押圧挾持表面部と、押圧作用しない若しくは前記所定の面圧まで至らない押圧力が作用する非押圧挾持表面部とを有し、前記押圧挾持表面部を除く表面に前記加湿剤を吸収して保持する保水層が形成されていることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項2】 前記保水層は、少なくともリブ付プレートのリブ側面に形成され、当該リブ付プレートのリブ頂部が部分的に凹んだ段部を有し、前記保水層は当該段部まで連設されていることを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項3】 前記一対のリブ付プレートは、互いのリブ長手方向が交差するよう配置されており、前記段部は、両リブ付プレートのリブ頂部の交差部以外の箇所に設けられていることを特徴とする請求項2記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項4】 前記保水層は、膨張黒鉛を含む材料からなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項5】 前記保水層は、膨張黒鉛とフェノール樹脂との混合材料からなり、当該混合材料に占めるフェノール樹脂の重量比率は1%以上10%以下であることを特徴とする請求項4記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項6】 保水層が形成されるリブ付プレートは、樹脂成形品であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池に関し、特に、燃料ガス及び酸化剤の両方又は一方と共に加湿剤を供給しながら発電が行われる固体高分子型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池は、固体高分子膜の一方の面に燃料極が他方の面に酸化剤極が配されてなるセルが、複数のリブが所定の間隔を置いて平行に配されてなる一対のリブ付プレートで、当該リブが対向するよう挾持されたセルユニットを基本構造とし、実用化されているものの多くは、このセルユニットが多数積層され、当該積層体がその積層方向両側から挾持部材で押圧挾持されて構成されている。

【0003】そして、隣合うリブ間と燃料極又は酸化剤極とで形成された空間を流路とし、運転時には、燃料極側の流路に燃料ガスとして例えれば水素が供給され、酸化剤側の流路に酸化剤としての空気(O_2)が供給される。このとき、燃料極において、水素が水素イオン(H^+)と電子(e^-)に分かれ、水素イオン(H^+)は電解質である固体高分子膜を通り酸化剤極に向かい、電子(e^-)は外部回路に流れる。一方、酸化剤極においては、酸素(O_2)と燃料極からきた水素イオン(H^+)と外部回路からきた電子(e^-)とが反応して水(H_2O)が生成され、電気エネルギーが得られることになる。

【0004】上記したように、水素イオンが固体高分子膜を通過し酸化剤極に向かうのは、固体高分子膜が水和状態の水素イオン($H^+(XH_2O)$)を選択的に透過(拡散)させる性質を有しているからであり、このため、固体高分子膜を保湿させるべく、従来から燃料ガスを加湿して供給することにより固体高分子膜を保湿する方式や、あるいは、燃料極側の流路に燃料ガスと水とを別々に供給して共に流通させることによって、燃料極に対する燃料ガスの供給と固体高分子膜の保湿を効率よく行うと共に電池の冷却も行うことのできる方式が採用されている。

【0005】また、従来、上記リブ付プレートにカーボン多孔体が用いられており、多孔体ゆえ、その表面に水が吸水保持され、さらに、固体高分子膜全体の保湿性の向上が図られている。しかしながら、一般に、上記カーボン多孔体でリブ付プレートを作製する場合は、先ず、炭素繊維チップを抄紙し、フェノール樹脂で固めてシートを作り、これを積層し、当該積層体を焼成してカーボン多孔体の板材を得、次に、この板材を切削加工することによりリブ付プレートに仕上げる製法が採られるため、量産性が悪く、コスト高になるといった問題がある。

【0006】そこで、リブ付プレートを、黒鉛やカーボンブラックと樹脂との混合剤から金型を用いて成形してリブ付プレート材を製作し、その表面に膨張黒鉛等の吸水性を有する材料で保水層を形成して作成することが検討されている。保水層を形成するのは、上記したような成形品は、その組織が緻密になるため、一般に、その表面での撥水性が高くなってしまい、保水性がなくなるからである。また、燃料ガス又は酸化剤の流路の幅又は奥行きを狭くした場合、その表面が撥水性を呈すると、そこを流れる水により流路の一部が塞がれて燃料ガス又は酸化剤の流れが阻害されるおそれがあるため、これを防止するといった目的もある。

【0007】これにより、成形されたリブ付プレート材の表面に保水層を形成させるだけでリブ付プレートが作成されるため、切削工程を経て製作されるのと比較してその量産性が向上されることとなる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記のようにしてリブ付プレートを作成する場合、固体高分子膜の保湿といった観点からは、その全面に保水層が形成されることが好ましいと考えられる。ところが、全面に形成した場合、保水層が軟質であるため長期間の使用により、クリープ変形によりセルを挟持する押圧が低下し接触抵抗が増大するために、電池性能が低下してしまう。

【0009】本発明は、上記課題に鑑み、リブ付プレートの生産性を改善し、かつ、長期間の使用によってもその性能が低下しにくい固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明に係る固体高分子型燃料電池は、電解質膜の両面に電極を配したセルが、一対のリブ付プレートのリブによって所定の面圧で押圧挟持され、少なくとも一方のリブ付プレートのリブとセルの電極とで囲まれる流路にセルの電解質膜を加湿する加湿剤が流通される固体高分子型燃料電池であって、前記加湿剤が流通される流路を形成するリブ付プレートのリブが、セルの電極を前記所定の面圧で押圧する押圧挟持表面部と、押圧作用しない若しくは前記所定の面圧まで至らない押圧力が作用する非押圧挟持表面部とを有し、前記押圧挟持表面部を除く表面に前記加湿剤を吸収して保持する保水層が形成されていることを特徴とする。

【0011】また、前記保水層は、少なくともリブ付プレートのリブ側面に形成され、当該リブ付プレートのリブ頂部が部分的に凹んだ段部を有し、前記保水層は当該段部まで連設されていることを特徴とする。さらに、前記一対のリブ付プレートは、互いのリブ長手方向が交差するよう配置されており、前記段部は、両リブ付プレートのリブ頂部の交差部以外の箇所に設けられていることを特徴とする。

【0012】さらに、また、前記保水層は、膨張黒鉛を含む材料からなることを特徴とする。また、前記保水層は、膨張黒鉛とフェノール樹脂との混合材料からなり、当該混合材料に占めるフェノール樹脂の重量比率は1%以上10%以下であることを特徴とする。

【0013】また、保水層が形成されるリブ付プレートは、樹脂成形品、特に樹脂混合カーボン材料からなる樹脂成形品であることを特徴とする。また、加湿剤としては、酸化剤極で生成される反応生成水を用いることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】図1は、本実施の形態に係る固体高分子型燃料電池1(以下、単に「燃料電池1」という。)を構成するセルユニット100の組立図である。本図に示すように、セルユニット100は、長方形の枠体10の片面側(図1では上面側)に、固体高分子膜21に酸化剤極22及び燃料極23を配してなるセル2

0と、複数のリブ311…が平行に形成された酸化剤極側リブ付プレート310を有する流路基板30とが填め込まれ、枠体10の他面側(図1では下面側)に、複数のリブ401…が平行に形成された燃料極側リブ付プレート40が填め込まれて構成されている。填め込まれた状態で、リブ311…とリブ401…とは、その長手方向が直交して交差する形となる。なお、本実施の形態の説明に用いる各図においては、説明の便宜上、リブ311とリブ401は各々8本ずつ描かれているが、通常はもっと多数のリブが形成されている。また、図1において、燃料極23は固体高分子膜21の背面側にあるので破線で表示している。

【0015】セル20は、流路基板30と燃料極側リブ付プレート40とで押圧挟持された状態で保持されており、隣接するリブ311…と酸化剤極22とで囲まれた空間で酸化剤極側チャネル312が形成され、隣接するリブ401と燃料極23とで囲まれた空間で燃料極側チャネル400が形成される。酸化剤極側チャネル312…には図1の太矢印で示す方向に空気が流れ、燃料極側チャネル400…には、図1の白抜き矢印で示す方向に燃料ガスが流れ、セル20で発電がなされるようになっている。

【0016】燃料ガスとしては、水素ガスあるいは天然ガス、プロパン、ブタン、メタノールなどを改質してなる水素を主成分とする改質ガスを用いることができる。枠体10は、長方形の板体に対して、その片面側(図1で上面側)の燃料ガス流通方向の中央部に、上記のセル20及び流路基板30を填め込むための切欠部101が形成され、他面側(図1で下面側)には、燃料極側リブ付プレート40を填め込む凹部103が形成され、更に切欠部101の中央部には、燃料極側リブ付プレート40と燃料極23とが接触できるように窓102が開設された形状であって、プラスチック材料を射出成形することにより作製されたものである。

【0017】また、枠体10の燃料ガス流通方向に対する上流部には、固体高分子膜の加湿剤としての水(以下、「加湿水」という。)を供給するための一対のマニホールド孔111と長孔121並びに燃料ガスを供給するための一対のマニホールド孔112と長孔122が開設されている。長孔121には、当該長孔121よりも幅広の水分配基板11が、長孔122には、当該長孔122よりも幅広のガス分配基板12が、それぞれパッキン(不図示)を介して被装されており、両基板11、12には、その長手方向に渡り複数の細孔11a…、11b…が、前記燃料極側チャネル400…に対応する位置に開設されている。したがって、マニホールド孔111を介して導入された加湿水は、細孔11a…によって各燃料極側チャネル400…に分配され、マニホールド孔112を介して導入された燃料ガスは、細孔11b…によって各燃料極側チャネル400…に分配されることと

なる。

【0018】一方、枠体10の燃料ガス流通方向に対する下流部には、未反応の燃料ガスを排出するための一対のマニホールド孔113と長孔123並びに加湿水を排出するための一対のマニホールド孔114と長孔124が開設されている。長孔123には、燃料極側チャネル400…からガスを選択的に排出する機能をもつ公知の素材、例えば、撥水性カーボンペーパーからなるガス透過基板13が被装されており、長孔124には、燃料極側チャネル400…からの排水をすみやかに吸水し各チャネルとも均一に保水すると共に円滑に排水するために、公知の素材、例えば、ポリエチレンのフェルトからなる吸水基材14が被装されている。したがって、燃料極側チャネル400…を流通してきた未反応の燃料ガスは、長孔123を介してガス透過基板13に至り、マニホールド孔113へと送出され、燃料極側チャネル400…を流通してきた加湿水は、長孔124を介して吸水基材14に至り、マニホールド孔114へと送出される。

【0019】流路基板30は、枠体300にリブ付プレート310が填め込まれて構成されており、当該枠体300は、長方形状の平板の中央に窓303が開設された形状でプラスチック材料からなり、酸化剤極22側とは反対側の面(図1で上面側)に、空気をチャネル312に導入するためのチャネル301及び空気をチャネル312から導出するためのチャネル302が形成されている。

【0020】なお、セル20と流路基板30との間にはガスケット61が介在し、セル20と切欠部101との間にはガスケット62が介在している。燃料極側リブ付プレート40は、枠体10より若干小サイズの長方形状をしており、複数のリブ401が平行に形成されている。この燃料極側リブ付プレート40は、燃料ガス流通方向の中央に位置する中央部40aと、この中央部40aから延設された上流部40b及び下流部40cからなり、中央部40aでは上流部40b及び下流部40cよりもリブ401の高さが高く設定されている。そして、このリブ401の高い部分401aが、上記の窓102に填まり込んで燃料極23と電気的に接触するようになっている。

【0021】固体高分子膜21は、パーカルオロカーボンスルホン酸からなる薄膜である。酸化剤極22、燃料極23は、白金(Pt)担持カーボンを材料とした所定の厚みの層であって、固体高分子膜21の中央部にホットプレスにより密着成型されている。リブ付プレート40、310は、熱硬化性樹脂とカーボンとの混合材料を圧縮成形法によって加工して製造する。本実施の形態では、熱硬化性樹脂として、他の樹脂材料より比較的安価で且つ耐酸性に優れたフェノール樹脂を用いる。また、カーボンは、リブ付プレートに導電性を持たせるために用いるのであるが、その種類は、当該リブ付プレートに

強度を持たせるため、比較的圧縮強度の高い黒鉛やカーボンブラックを用いる。黒鉛とカーボンブラックは、単独で用いてもよいし、この二種類を混合して用いてもよい。

【0022】リブ付プレートにおけるカーボンと樹脂の混合比率(重量比率)は、樹脂が少なすぎると成形の際に欠けや巣が発生しやすく、一方、樹脂が多すぎると、電気伝導性が低下し、電池性能が低下してしまうことを考慮し、本実施の形態では、カーボン:80wt% / フェノール樹脂:20wt%とした。また、加湿水が流通されるチャネル400を形成するリブ付プレート40のリブ401のリブ側面には、図2(a)に示すように、加湿水を吸収し保持する保水層402aが形成されている。なお、本図は、組立状態のセルユニット100において、リブ付プレート40をリブ401の長手方向と直交する方向に、リブ付プレート310のリブ311の中央位置で切断した断面図である。

【0023】上記したように、リブ付プレート40、310は、圧縮成形法により製造されるため量産性が高く、燃料電池全体のコストダウンに寄与する。しかしながら、圧縮成形法では、型に材料を入れて、加熱・圧縮・賦形によって成形するため、その表面が緻密に仕上がってしまう。また、樹脂と混合する黒鉛やカーボンブラックも緻密なため、このままでは、その表面は撥水性を呈するようになるが、リブ付プレート40については、保水層402aが形成されているため、保水性及びガス透過性が確保されることとなる。

【0024】なお、上記では、リブ付プレート40、310を熱硬化性樹脂を用い圧縮成形法で製作したが、これに限らず、熱可塑性樹脂を用い、さらに量産性の高い射出成形法によって製作してもよい。保水層402aは、フェノール樹脂と膨張黒鉛とからなり、以下のようにして、リブ付プレート40の表面に形成される。

【0025】先ず、圧縮成形により得られたリブ付プレート40の保水層形成予定の表面をサンドblastによって適当な粗さに粗面化する。次に、フェノール樹脂と膨張黒鉛とからなる厚み200μmのシート材(以下、「膨張黒鉛シート」と言う。)を、形成する保水層の形状(面積)に合わせ、適当な形状に切断する。

【0026】切断され適当な大きさになった膨張黒鉛シートをリブ付プレート40の保水層形成予定面上に配置し、当該膨張黒鉛シートを、熱を加えながらプレスすることにより固着させて保水層を形成する。図3は、上記膨張黒鉛シートにおけるフェノール樹脂の最適な重量割合(wt%)を求めるためになされた実験結果を示すグラフである。

【0027】図3(a)は、面積30cm²の膨張黒鉛シートを80℃、150ccの水に500時間浸漬させた後の当該水の導電率を、フェノール樹脂の含有率を変化させて測定した結果である。当該グラフにおいて、導電率

が高い程、上記浸漬の間に膨張黒鉛シートから水に溶け出している導電性不純物が多いことを示している。このような不純物が水に多く含まれると固体高分子膜のイオン交換容量が低下してしまうので好ましくない。

【0028】図3 (b) は、上記の実験に用いた500時間浸漬後の膨張黒鉛シートと燃料極との圧力を押圧した状態で、両者間の接触抵抗を測定した結果を示している。もちろん、電池性能上から当該接触抵抗は小さい程好ましい。図3 (a), (b) に示す結果から、膨張黒鉛シートにおけるフェノール樹脂の重量割合は、1wt%以上10wt%以下が好ましく、図3 (a) から更に好ましくは、5wt%である。本実施の形態では、膨張黒鉛シートに、膨張黒鉛とフェノール樹脂との混合比率が、膨張黒鉛：95wt%／フェノール樹脂：5wt%のものを採用した。膨張黒鉛は、黒鉛と同様に炭素原子の六角網状構造の積層結晶体であるが、その層間隔が非常に広く、採用している膨張黒鉛シートは、上記したようにその大半が膨張黒鉛で占められているため、吸水性を有し、保水層を形成する素材として適するのである。

【0029】燃料電池1は、図4に示すように、上記のように構成されたセルユニット100が複数枚積層され（本例では60枚）、当該積層体の両端が一対の締付板71, 72で押圧挟持されて構成されている。当該締付板71, 72による締付けは、燃料極側リブ付プレート40のリブ401aと酸化剤極側リブ付プレート310のリブ311の交差部におけるセル20との間の接触部の面圧が所定の値になるよう行われる。当該面圧は、前記接触部における接触抵抗を少なくするために、高い程よいが、あまり高すぎると前記接触部のセル20部分において燃料ガスの流通性が阻害され、ひいては、セル20が破損してしまう。そこで、当該面圧の値は、セル20が破損しない範囲で、できるだけ高い値に設定される。当該面圧の値は、燃料電池の大きさ（発電能力）等によって、機種毎に異なるものであるが、例えば、本実施の形態に示すような、発電能力1500W、反応面積100cm²のもので、20kgf/cm²である。

【0030】上記のように積層された状態で、各セルユニット100のマニホールド孔111, 112, 113, 114は、前記積層体全体に渡って連通され、内部マニホールドを形成している。そして、運転時には、空気の流通路（酸化剤極側チャネル312）が水平方向を向くように設置し、図示しないファンによって、チャネル301…に空気を送り込む。送りこまれた空気は、酸化剤極側チャネル312…を通過しながら酸化剤極に酸素を供給し、チャネル302から電池の外へ排出される。

【0031】一方、マニホールド孔111からなる内部マニホールドには、ポンプ3から加湿水が所定の水圧で供給され、マニホールド孔112からなる内部マニホー

ルドには、水素ガスポンベ2からレギュレータ5を介して、所定の圧力に調整された水素ガスが供給される。供給された加湿水及び水素ガスは、各セルユニット100に分配され、図5に示すように、水分配基板11又はガス分配基板12を介して、燃料極側チャネル400…に供給される。なお、図5 (a) は、組立状態のセルユニット100を、燃料極側リブ付プレート40のリブ401の401a部分の断面が現れるように、当該リブ401の長手方向に切断した模式的な断面図であり、図5 (b) は、同図 (a) において、A-A線で切断した模式的な断面図である。

【0032】供給された加湿水の一部は、固体高分子膜21の加湿に供され、残りは、前述したように、長孔124、吸水基材14を通過し、マニホールド孔114からなる内部マニホールド介して電池の外へ排出される。また、水素ガスは、燃料極側チャネル400…を流通しながら、発電に供され、供されずに残った未反応の水素ガスは、前述したように、長孔123、ガス透過基板13を通過し、マニホールド孔113からなる内部マニホールドを介して電池の外へ排出される。なお、マニホールド孔113からなる内部マニホールドからは、水素ガスに混ざって若干の水蒸気が排出される。

【0033】図4に戻り、燃料電池1から排出される加湿水と排気中に含まれた水蒸気が凝縮した水は、分離タンク4で回収され、回収された水は、冷却器7で冷却されて再びポンプ3から燃料電池1に供給される。排出される未反応水素の圧力は、レギュレータ6によって、燃料電池1における水素利用率が所定の値となるように調整される。なお、水素ガスは液体の水と分離された状態で排出されるため、排出された水素ガスを、分離タンク4を経由することなくそのまま回収して再利用することも可能である。

【0034】図5 (b) におけるB部の拡大図でもある図2 (a) に戻り、例えば、本図に示すような保水層が設けられていないとすれば、リブ付プレート40及び燃料極23の表面は撥水性を呈するため、チャネル400に供給された加湿水は一気に流れてしまい、固体高分子膜の保湿にあまり供されない。これに対し、本実施の形態のリブ付プレート40には、図2 (a) に示すように保水層402aが設けられているため、加湿水は当該保水層402aに吸収されそこで停留することとなるので、固体高分子膜の保湿性が向上される。

【0035】また、保水層を設けていない場合、加湿水はその表面張力により玉状になりやすく、チャネルの幅又は奥行き（深さ）を狭くすると、そのために、水詰まりが発生しチャネルを塞いでしまい、燃料ガスの流れを阻害してしまう場合が生じる。即ち、チャネルを狭くすると、その表面が撥水性を有することが却って、水の排水性を悪くしてしまうのであるが、本実施の形態のように保水層を設けることで、加湿水とチャネル表面の濡れ

性がよくなりそういった事態を回避することができるのである。

【0036】ところで、上記したように保水層を設けることで固体高分子膜の保湿性がよくなることから、当該保湿性の観点からは、リブ付プレート40の燃料極23に面する側の全面に保水層を設けることが一見好ましいようと考えられる。ところが、全面に設けた場合、長期間の使用により、電池性能が低下してしまう。リブ付プレート40の全面、即ち、燃料極23と接触し、当該燃料極23を押圧する面にも保水層を設けると、保水層に使用されるような素材は一般に、本例の膨張黒鉛のように軟質なため、上記締付板71, 72による締付け力によって徐々にクリープ変形が生じ、リブ付プレート40と燃料極23の接触面における面圧が低下し、その結果、接触抵抗が増大してしまうからである。

【0037】そこで、本実施の形態では、リブ付プレート40の燃料極23に対向する側の表面であって、当該燃料極23と接触し燃料極23を押圧する押圧面を除く表面に保水層を設けることとしたのである。図2(a)に示す例(以下、「実施例1」とする。)では、リブ401aの側面に保水層402aを設けたが、これに限らず、図2(b)に示す例(以下、「実施例2」とする。)のように、さらに、流路底面400aにも設けるようにしてもよい(402b)。なお、図2(b)は、組立状態のセルユニット100を、図2(a)の場合と同じ位置で切断した断面図である。

【0038】さらに、実施例1においてリブ401aの頂部に部分的に凹んだ段部を設け、図6に示すように、当該段部にも保水層402cを設けるようにしてもよい(以下、図6に示す例を「実施例3」とする。)。なお、図6は、図1に示すリブ付プレート40の上流部40b及び下流部40cを省略し、中央部40aのみを描いた図である。

【0039】このように実施例3では、リブ側面に設けられた保水層402aをリブ頂部に設けられた段部まで連設させることにより、リブ側面の保水層402aで吸収された加湿水がリブ頂部まで行き渡ることとなり、一層固体高分子膜の加湿性が向上することになる。ここで、「リブ側面の保水層が段部まで連設されている」とは、リブ側面の保水層と段部の保水層とが一体的につながっている状態のみならず、両保水層が別体に設けられても両保水層が密接して連なっている状態をも含む趣旨である。

【0040】なお、図6に示す例では、段部は全て、リブの一方の側面から他方の側面まで連通するように形成されているが、必ずしも連通させる必要はない。また、連通させる場合、図6に示す例では、一定の幅(リブ長手方向に沿った長さ)で段部を形成しているが、必ずしも一定の幅である必要はない。この場合、段部の最小幅Taは(幅が一定の場合も含め)、リブ付プレート31

0(図1)のリブ頂部の幅よりも狭いことが好ましい。こうすることにより、セルユニット100が組立てられた状態で、リブ付プレート310のリブ311と段部とがどのような位置関係にあっても、リブ311からの押圧力は段部以外のリブ頂部で支えられることとなり(もちろん、セル20を介してであるが)、当該段部に設けられた保水層を当該押圧力から保護することができる。

【0041】また、セルユニット100が組立てられた状態で、両リブ付プレート40, 310のリブ頂部の交差部以外の箇所に段部を設けるようにしてもよい。この場合には、段部の最小幅の広狭にかかわらず、リブ311からの押圧力は必ず段部が形成されていないリブ頂部(交差部)で支えられることとなり、当該段部に設けられた保水層402cを当該押圧力から保護することができる。図6に示す実施例3は、この例を示している。

【0042】図7は、セルユニット100が組立てられた状態で、当該セルユニット100を図6に示すC-C線を含みリブ付プレート40の底面に垂直な平面で切断した断面図である。本図に示すように、リブ401aの頂部に形成された段部に設けられた保水層402cは、相手方のリブ付プレート310のチャネル312に面することとなるので、リブ311の押圧力を直接受けることはない。また、リブ311からの押圧力は、段部が形成されていない、即ち保水層が設けられていないリブ頂部で受けることとなるため、長期間使用しても当該押圧力が減少することによる接触抵抗の増加を防止することができる。

【0043】なお、リブ付きプレート40と燃料極23との通電面積を確保するため、保水層402cの厚みは、段部の深さと同じかそれよりも若干大きいのが好ましい。すこしだけ大きめにすることで、当該保水層402cと燃料極23との接触部での密着度が高くなり、当該接触部における接触抵抗が低く抑えられることになる。この場合でも、燃料電池1の組立て時ににおける相手方のリブ付プレート310のリブ311からの押圧力は、専らリブ付プレート40の保水層が設けられていないリブ頂部で受け止めることとなるので、長期間使用しても当該押圧力が減少することによる接触抵抗の増加を防止することができる。

【0044】図8は、実施例1～3に係るリブ付プレートを用いて燃料電池1を構成したものと比較電池を用いて、平均セル電圧の経時変化の測定を行う実験をした結果を示すグラフである。比較電池とは、保水層を有しない燃料電池であり、保水層が無いことを除いて、その他は燃料電池1と同じ構成である。なお、本実験では、燃料ガスとして、水素と窒素との混合ガス(H₂/N₂=36/64)を用いた。また、作動条件は、以下の通りである。

【0045】電流密度: 0.5 A/cm²
水素利用率 : 60%

酸化剤利用率 : 15%

反応面積: 100 cm²

本図から、比較電池は燃料電池1(実施例1~3)と比べ、経過時間全体にわたって、セル電圧が低いことがわかる。これは、比較電池には、保水層が設けられていないため固体高分子膜の湿潤性が燃料電池1よりも悪いと考えられる。

【0046】また、比較電池では、三ヶ所でセル電圧が急激に低下していることがわかる。これは、比較電池の加湿水の流路(チャネル)表面が撥水性を呈するため、流通する水がいわゆる玉状になりやすい。そのため、水詰まりが発生しやすく、水詰まりが発生した箇所ではガス拡散性が低下し、当該水詰まりが解消するまで、一時的にセル電圧が低下するためと考えられる。一方、燃料電池1の加湿水の流路表面には保水層が設けられているので、上記したように水が玉状になることがなく、水詰まりが発生しにくいためであると考えられる。

【0047】さらに、図8から、実施例1~3の内では、実施例3が実施例1, 2と比較して、若干セル電圧が高いことがわかる。これは、リブ頂部の段部に設けた保水層の分、固体高分子膜の加湿性が良くなっているためであると考えられる。以上、本発明の固体高分子型燃料電池を実施の形態に基づいて説明してきたが、本発明は、上記実施の形態に限られないことはもちろんであり、例えば、下記のようにしてもよい。

(1) 上記実施の形態では、燃料極側のチャネルに燃料ガスと加湿剤としての水を送り込む内部加湿方式の例を示したが、本発明は、燃料ガスを加湿器で加湿してから送り込む外部加湿方式においても適用される。

(2) 上記実施の形態では、燃料極側のチャネルだけに加湿剤を送り込むようにしたが、酸化剤極側のチャネルに加湿剤を送り込むようにしてもよく、さらには両方のチャネルに加湿剤を送り込むようにしてもよい。

【0048】また、加湿剤を送り込まない側のリブ付きプレートにも保水層を形成するようにしてもよい。即ち、上記実施の形態を例に言うと、酸化剤極側リブ付きプレートに保水層を形成するようにしてもよい。このようにすることで、酸化剤極側で生成された生成水もこの保水層で保持されることとなり、より一層、固体高分子膜の湿潤度が増加し、さらに電池性能の向上が図られる。なお、加湿剤を送り込まない側のリブ付きプレートにおいて形成される保水層の様子は上記実施の形態で説明した、加湿剤を送り込む側のリブ付きプレートの保水層と同様である。

(3) 上記実施の形態では、リブが片面に形成されたプレートを用いたが、本発明は、その両面にリブが形成されたプレートを用いた燃料電池にも適用可能であることは言うまでもない。即ち、燃料極側のリブ付きプレートと酸化剤極側のリブ付きプレートとを一体的に形成したリブ付きプレートを用いた燃料電池であってもかまわない。

(4) 上記実施の形態では、リブ付プレートを、カーボンと樹脂との混合物で形成したが、金属材料を用い、押出し加工やダイカスト等によって作製するようにしてもよい。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る固体高分子型燃料電池は、加湿剤が流通されるリブ付プレートのリブに加湿剤を吸収して保持する保水層が形成されている関係上、当該リブ付プレートをその表面が撥水性を呈するような樹脂成形品とすることができるので、当該リブ付プレートの生産性が向上する。さらに、保水層は、セルの電極を所定の面圧で押圧する押圧挿持表面部を除く表面に形成されているので、一般的に軟質となる保水層が前記押圧による圧縮変形をしにくくなるので、前記所定の面圧が低下することなくなる。その結果、リブ付プレートとセルの電極との接触抵抗を安定させることができるので、長期間の使用によっても当該固体高分子型燃料電池の性能が低下しにくくなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態に係る固体高分子型燃料電池を構成するセルユニットの組立図である。

【図2】(a)は、上記セルユニットの一例の断面図である。(b)は、上記セルユニットの一例の断面図である。

【図3】(a)は、保水層となる膨張黒鉛シートにおけるフェノール樹脂の最適な重量割合を求めるための実験結果を示すグラフである。(b)は、保水層となる膨張黒鉛シートにおけるフェノール樹脂の最適な重量割合を求めるための実験結果を示すグラフである。

【図4】上記固体高分子型燃料電池の全体的な構成及び運動動作を示す斜視図である。

【図5】上記固体高分子型燃料電池の運動動作を示す模式図である。

【図6】上記固体高分子型燃料電池の燃料極側リブ付プレートの中央部の斜視図である。

【図7】上記固体高分子型燃料電池のセルユニットの一例の断面図である。

【図8】上記固体高分子型燃料電池と比較電池との運動時間に対するセル電圧の変化特性を調べた実験結果を示す図である。

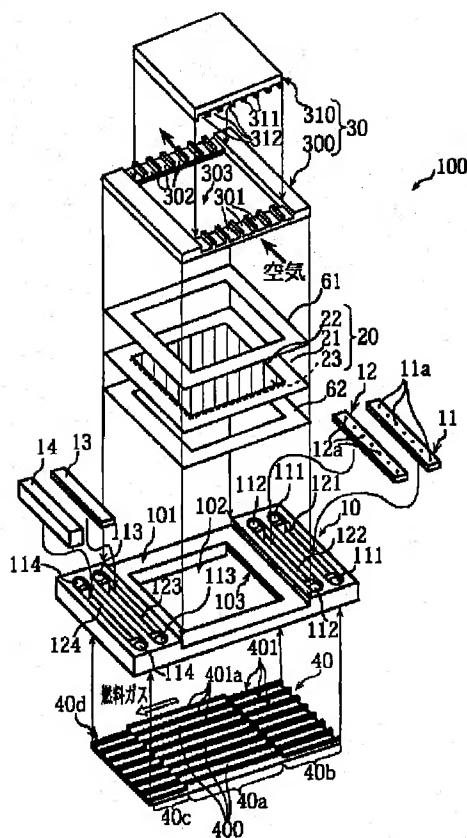
【符号の説明】

- 1 固体高分子型燃料電池
- 2 0 セル
- 2 1 固体高分子膜
- 2 2 酸化剤極
- 2 3 燃料極
- 4 0 燃料極側リブ付プレート
- 1 0 0 セルユニット
- 1 0 1 切欠部
- 3 1 0 酸化剤極側リブ付プレート

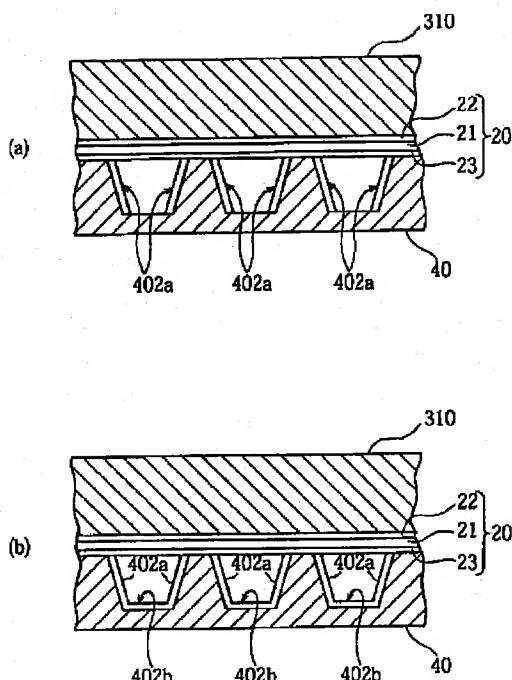
311 リブ
312 酸化剤極側チャネル
400 燃料極側チャネル

401a リブ
402a 保水層
402c 保水層

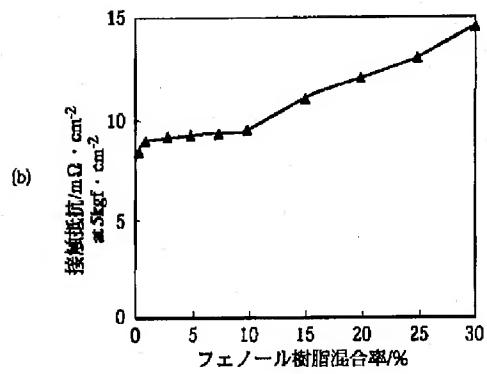
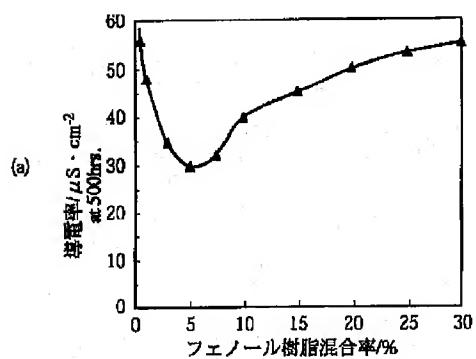
【図1】



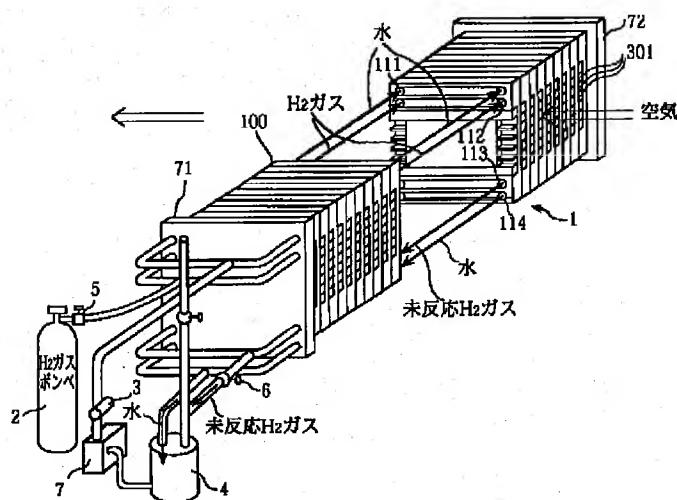
【図2】



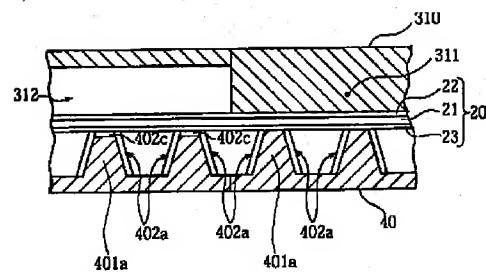
【図3】



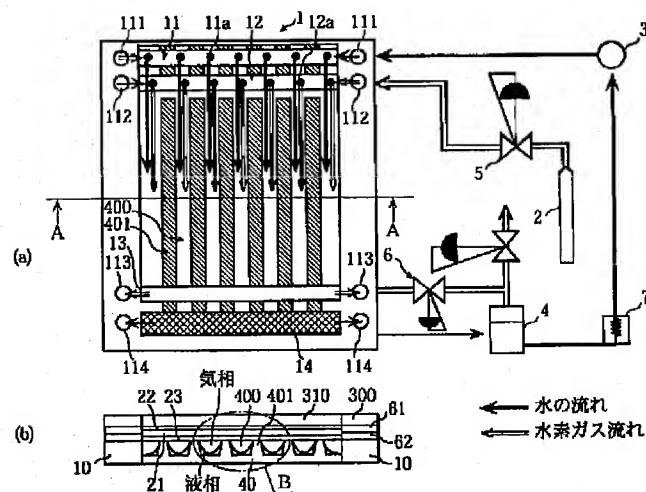
【図4】



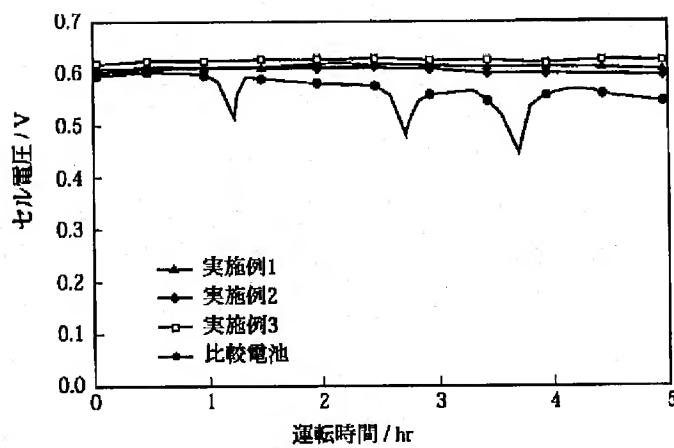
【図7】



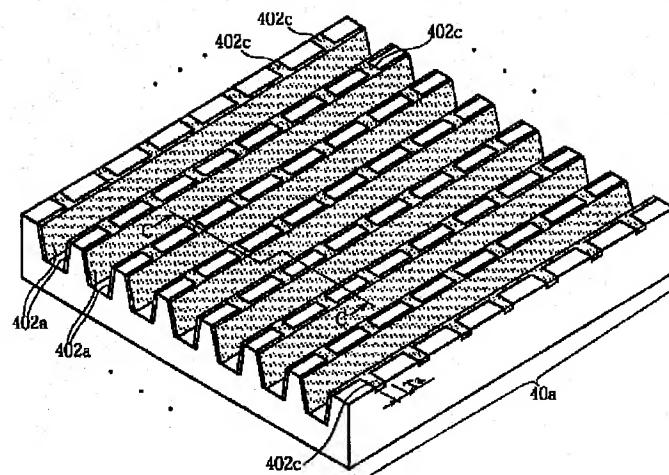
【図5】



【図8】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 唐金 光雄
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 三宅 泰夫
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
F ターム(参考) 5H026 AA06 CC03 CC08 EE06 EE18
HH05
5H027 AA06